

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-203152

(P2000-203152A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000. 7. 25)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|--------------|-------------------|
| B 4 1 M 5/00 | | B 4 1 M 5/00 | B 2 C 0 5 6 |
| B 3 2 B 9/00 | | B 3 2 B 9/00 | Z 2 H 0 8 6 |
| B 4 1 J 2/01 | | B 4 1 J 3/04 | 1 0 1 Y 4 F 1 0 0 |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-6002

(22) 出願日 平成11年1月13日 (1999. 1. 13)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 石丸 智子

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用シート及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】優れた印字特性、光沢、耐水性及び耐傷性を有するインクジェット記録用シートを提供する。

【解決手段】(1) 防水性支持体の少なくとも片面にインク受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該インク受容層が平均粒子径1 μ m以上かつ5 μ m未満の顔料及び平均粒子径5 μ m以上の顔料を含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

(2) インク受容層の上層に、熱可塑性有機樹脂粒子からなる層を設けたことを特徴とするインクジェット記録用シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 防水性支持体の少なくとも片面にインク受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該インク受容層が平均粒子径1 μ m以上かつ5 μ m未満の顔料及び平均粒子径5 μ m以上の顔料を含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項2】 前記インク受容層の顔料が合成非晶質シリカであることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】 前記インク受容層の上層に、熱可塑性有機樹脂粒子からなる層を設けたことを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】 請求項3に記載のインクジェット記録用シートを用いた画像形成方法であって、該インクジェット記録用シートに印字した後、該インクジェット記録用シートを加熱することにより熱可塑性樹脂粒子を加熱緻密化することを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主として水性及び顔料インクを使用するインクジェット記録用シート及びこれを用いたインクジェット画像形成方法に関し、特に画像の鮮明性、解像性と均一性に優れるばかりでなくインクジェット記録シートの光沢も高く、さらに印字後の耐水性にも優れたインクジェット記録用シート及びこれを用いたインクジェット画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、騒音がなく、高速印字が可能であり、端末プリンターなどに採用され近年急速に普及している。また、複数個のインクノズルを使用することにより、多色記録を行うことも容易であり、各種のインクジェット記録方式による多色インクジェット記録が行われている。特にコンピューターにより作成した文字や各種図形及び写真等の画像情報のハードコピー作成装置として、複雑な画像を迅速で正確に形成する事ができるインクジェットプリンターの利用が注目されている。更に、これらコンピューターで作成した画像情報をインクジェットプリンターにより透明な記録用シートに記録し、これをOHP（オーバーヘッドプロジェクター）等の原稿としても利用されている。また、近年特に注目されているインクジェットプリンターの利用分野としては、写真に近い画質が要求される印刷分野におけるカラー版下の用途やデザイン部門でのデザインイメージのアウトプットと大型のインクジェットプロッターを用いて簡便に作成することができる大判のポスター、ディスプレイ、旗等である。さらに、近年デジタルカメラに代表される様にデジタル写真画像が身近になりこれらの画像を安価なインクジェットプリンターで出力

する試みがなされており、写真専用のモードやインクを具備したインクジェットプリンターも発売されてきている。

【0003】インクジェット記録方式に使用される記録用シートとしては、従来、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料をポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録用シートが使用されてきたが、何れの配合も光沢はなく、また表面強度、印字性も満足できる物ではなかった。

【0004】さらに、異なる平均粒子径の顔料を含有させることにより、印字性を改良した記録シートが提案されている。例えば、特開平3-133685号、特開平8-324102号は異なる平均2次粒子径の顔料の併用が提案されている。が、用いる顔料の粒径が細かく取り扱いが不便であったり、支持体である紙自身が水に弱いために特に屋外用途で問題となる耐水性が低いという問題があった。また、インク量が多い部分においては、支持体に凹凸が発生し、仕上がりが見苦しくなるという欠点があった。

【0005】かかる欠点を解消するべく、支持体に紙の替りに耐水性があるポリエチレンテレフタレート樹脂等からなるフィルムを用いた場合は、インク吸収層として一般に水溶性高分子が用いられており、光沢は充分であるがインク吸収層に耐水性が無いという欠点があった。

【0006】また、フィルムベースの上に従来から用いられてきた非晶質シリカ等の顔料とポリビニルアルコール等の水溶性バインダーやラテックス等のバインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けた場合は、支持体が紙であった場合よりも多くのインク吸収層が必要となる。これは、支持体が紙である場合にはインク吸収は支持体でも一部担っているが、耐水性支持体にする事により支持体での吸収分をすべてインク吸収層でまかなう必要が生じる為である。しかしながら、インク吸収層を増加すると、皮膜強度が減少し、取り扱いが不便になるという欠点があった。また、光沢や耐水性が不充分であった。

【0007】多孔質の顔料からなるインク吸収層とその上に樹脂層を配置して印字後に樹脂層を緻密化する記録用紙及び記録方法も多数提案されている。特公平2-31673号では顔料層と熱溶融層の組み合わせが、特開平7-2372348号、特開平8-2090号、特開平9-104163号、特開平9-104164号では顔料層にアルミナ水和物を用いて、熱溶融層との組み合わせの配合が提案されている。確かに、これらの組み合わせにより耐水性、光沢性は向上しているがまだ十分とは言えなかった。さらに、インク浸透性が劣っており、印字性に関してはインクが溢れる、インクがにじむ等の欠点が完全には改善されていなかった。また、インク吸収層に吸収しきれないインクが熱溶融性有機樹脂の熱溶

融時に均一な皮膜形成を阻害したり、発色性にムラがある等の欠点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、解像度、光沢、耐水性を十分に満足するインクジェット記録シート及びこれを用いたインクジェット画像形成方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、(1) 防水性支持体の少なくとも片面にインク受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該インク受容層が平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上かつ $5\mu\text{m}$ 未満の顔料及び平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以上の顔料を含有することを特徴とするインクジェット記録用シート、(2) 前記インク受容層の顔料が合成非晶質シリカであることを特徴とするインクジェット記録用シート、(3) (1) または (2) に記載のインク受容層の上層に、熱可塑性有機樹脂粒子からなる層を設けたことを特徴とするインクジェット記録用シート、によって達成された。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。インクジェット記録シートにおいて、インク吸収層に多孔質顔料を用いて多孔質顔料の粒子間隙及び多孔質顔料の内部細孔を利用する場合、用いる顔料の平均粒子径は塗工表面の平滑性、解像度や発色性に影響を与えることが知られている。本発明者は鋭意研究した結果、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満の顔料及び平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以上の顔料を含有するインクジェット記録用シートによって、一種類の顔料を用いた場合に比べ、インク吸収性が向上し、その結果、膜厚みの減少が可能となり、解像度、膜強度の向上が図れることを見いだした。

【0011】通常インクジェット記録用シートにおいて、インク受容層に用いられる顔料としては、公知の有機、無機の多孔質の顔料が用いられる。本発明においては、無機微粒子が好ましく用いられる。例えば、シリカ、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、サチンホワイト、ケイ酸アルミニウム、リトボン等の無機系の白色顔料、多孔質シリカ、微細アルミナ水和物、コロイダルシリカ等が用いられる。本発明においては、

【0012】特に本発明では、防水性支持体上に平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上かつ $5\mu\text{m}$ 未満である顔料及び平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上である顔料を併用したことに特徴がある。平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の合成非晶質シリカは、比較的大きな粒子径であり、インク吸収のための空隙形成に利用される。が、平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を越えるとインク受容層表面の平滑性が低下するために、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上から $20\mu\text{m}$ を越えない合成シリカが好ま

しい。

【0013】また、本発明の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上かつ $5\mu\text{m}$ 未満の顔料は、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の顔料でにじみを発生するインクをより小さな細孔により吸収し、印字性を向上させる。この場合、あまりにも平均粒子径が小さな顔料を用いると、製造工程における取り扱いに問題があるとともに、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の顔料によって形成された空隙を塞ぎ印字性が悪化するため好ましくない。

10 【0014】併用する顔料の組成比は、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上かつ $5\mu\text{m}$ 未満/ $5\mu\text{m}$ 以上の重量比で $1/1$ から $1/10$ の範囲であることが好ましい。平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上かつ $5\mu\text{m}$ 未満の顔料がこの範囲よりも多くなると、 $5\mu\text{m}$ 以上の合成非晶質シリカによって形成された空隙を塞ぎ印字性が悪化する。また、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以上の顔料がこの範囲よりも多くなると、皮膜強度の悪化や、インクの沈み込みによる発色性が悪化する。より好ましくは、重量比で $1/1$ から $1/5$ である。

20 【0015】一般に合成非晶質シリカはある程度の粒度分布を持ち、粒子径は一定の範囲の異なる値を有するものである。本発明で用いるすべての合成非晶質シリカの粒子径が上記の値に含まれる必要はなく、合成非晶質シリカの平均粒子径として示される値が範囲内に含まれれば良い。ただし、粒度分布範囲はできるだけ狭いものが好ましい。

30 【0016】本発明において、インク受容層の塗布量としては固形分で $3\sim 40\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $5\sim 25\text{g}/\text{m}^2$ がさらに好ましい。インク受容層の塗布量が $3\text{g}/\text{m}^2$ よりも少ないとインクが溢れてしまい見苦しい画像となる。また、インク受容層の塗布量が $40\text{g}/\text{m}^2$ より多い場合には、無機微細粒子を用いたインク受容層の場合はインクが沈み込んでしまい不鮮明な画像しか得られないばかりか、折れ割れ性が悪化してプリンターでの搬送中にひびが発生する場合がある。特に、本発明では支持体に防水性支持体を設けているために、インク受容層塗布量が多い場合は支持体と受像層の接着が悪化したり、皮膜強度が減少したりする。また、受像層塗布後の乾燥時あるいは印字後の乾燥時に防水性支持体と受像層との間に歪みが生じ、ひび割れが発生することから $25\text{g}/\text{m}^2$ 以下にすることが好ましい。

40 【0017】一般に支持体が紙である場合には、インク吸収が支持体でも行われるために、インク受容層の塗布量はそれほど問題にならなかった。しかし、支持体として防水性支持体を用いた場合には、紙で吸収していたインク量もすべてインク吸収層の部分で吸収する必要が生じ、多量のインク吸収層塗布が必要となった。しかし、防水性支持体上に多量の顔料を塗布すると、インク吸収性は確保できるものの、インクが沈みこんでしまい発色性が悪化するとともに皮膜強度が悪化し、塗布時にひび割れが生じたり、取り扱いが著しく不便になるという欠

点があった。本発明においては、平均粒子径の異なる顔料の併用により、インクの吸収性が向上され、単一平均粒子径の顔料のみを用いる場合と比較してインク受容層の塗布量減少が可能となり、発色性、印字性、皮膜強度が改善される。

【0018】インク受容層が無機微粒子である場合には、塗装強度を向上させる目的でバインダーが加えられる。バインダーとしてはゼラチン、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体、ポリアクリルアミド、ポリ

アクリル酸等の各種水溶性ポリマーの他にSBR、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、アクリル酸エステル、塩化ビニル、スチレン等の高分子ラテックス等も用いられる。これらのバインダーの中でもポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコール誘導体が最も好ましく用いられる。

【0019】無機微粒子と共に用いられるバインダーの量は、無機微粒子に対して、50重量%以下、好ましくは30~1重量%の範囲である。

【0020】本発明において、インク受容層にはバインダーに加えてドット再現性を向上させる目的で界面活性剤を添加することができる。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系の何れのタイプでもよく、また、低分子のものでも高分子のものでも良い。1種もしくは2種以上界面活性剤をインク受容層塗液中に添加するが、2種以上の界面活性剤を組み合わせる場合は、アニオン系のものとカチオン系のものとを組み合わせることは好ましくない。界面活性剤の添加量はインク受容層を構成するバインダー100gに対して0.001g~5gが好ましく、より好ましくは0.01~3gである。

【0021】本発明において、インク受容層は、耐水性、ドット再現性を向上させる目的で適当な硬膜剤で硬膜することができる。硬膜剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス(2-クロロエチル尿素)-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、反応性のハロゲンを持つ化合物、ジビニルスルホン、反応性のオレフィンを持つ化合物、N-メチロール化合物、イソシアナート類、アジリジン化合物類、カルボジイミド系化合物類、エポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン

く、より好ましくは0.1~5gである。

【0022】多孔質の顔料からなるインク吸収層の上に熱可塑性有機樹脂粒子からなる樹脂層を配置し、印字後に樹脂層を加熱緻密化して、耐水性を施すことが知られている。しかしながら、これらの多孔質の顔料層と熱可塑性樹脂層を組み合わせた記録シートは、解像度、光沢性及び耐水性を同時に十分に満足するものではなかった。本発明者は鋭意研究した結果、防水性支持体の少なくとも片面にインク受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該インク受容層が、平均粒子径1μm以上かつ5μm未満の顔料及び平均粒子径5μm以上の顔料を含有することを特徴とするインクジェット記録用シートの上層に、熱可塑性有機樹脂からなる層を設けたことを特徴とするインクジェット記録用シートによって、解像性、光沢、耐水性を同時に充分満足させることを見いだした。

【0023】本発明において、インク受容層に平均粒子径1μm以上かつ5μm未満の顔料及び平均粒子径5μm以上の顔料を用いることによってインク吸収容量が増加し、熱可塑性樹脂粒子層に残存するインク量が減少する結果、皮膜化に悪影響を及ぼすことなく、高い解像度、光沢性、耐水性が得られる。また、粒径の異なる2種類のシリカの併用により、インク受容層の塗布量が減少するために、インクの沈み込みがなく、熱融着処理後の発色性も良化する。さらに、総塗布量が減少し皮膜強度も増加する。

【0024】本発明において、熱可塑性樹脂粒子からなる層は、最表面にあることが好ましく、印字後この熱可塑性樹脂粒子含有層を溶剤または加熱によって溶解または融解して皮膜化させることによって耐水性が得られる。

【0025】本発明における熱可塑性有機樹脂粒子の粒径は1μmから20μmの範囲にあるものが好ましい。熱可塑性有機樹脂粒子の粒径が1μmより小さい場合は、インクの吸収性が悪化し、インクの一部が熱可塑性有機樹脂中に残存し、皮膜性に悪影響を及ぼす為に十分な耐水性が得られない。熱可塑性有機樹脂粒子の粒径が20μmを超える場合にはインクの吸収性は良好であるが、熱可塑性有機樹脂粒子を加熱緻密化する際に十分な緻密性が得られず光沢が低下したり、耐水性が低下したりすることから好ましくない。さらに均一な皮膜を得るために粒径が3μmから10μmの熱可塑性有機樹脂粒子がより好ましく用いられる。

【0026】本発明における熱可塑性有機樹脂層の厚みは固形分塗布量で1g/m²から30g/m²であることが望ましい。熱可塑性有機樹脂粒子の厚さが1g/m²より小さい場合は、熱可塑性有機樹脂粒子を加熱緻密化する際に、インク受容層表面を均一に覆う皮膜が得られず、充分な耐水性が得られない。また、熱可塑性有機樹脂層の厚さが30g/m²を超える場合には、一部のインクが

インク受容層まで到達せずに熱可塑性有機樹脂層中に残存し、均一な皮膜形成に悪影響を及ぼす為、耐水性が低下したりすることから好ましくない。さらに好ましくは、 5 g/m^2 から 15 g/m^2 の厚さとする。

【0027】本発明における熱可塑性有機樹脂粒子は熱可塑性を有する有機物であれば特に制限はないが、皮膜性、皮膜強度、皮膜光沢、皮膜形成性等の点からポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン、ポリ四フッ化エチレン、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのオレフィン単独または共重合体あるいはこれらの誘導体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム、NBRゴムなどを単独であるいは混合して用いられる。

【0028】本発明における熱可塑性有機樹脂粒子の最低成膜温度(MFT)は 40°C から 150°C の範囲にあることが好ましい。最低成膜温度とは熱可塑性有機樹脂粒子が結合して成膜するのに最低必要な温度を意味する。この最低成膜温度は室井宗一著「高分子ラテックスの化学」(1997年)等に記載されているように温度勾配板法により測定することが出来る。熱可塑性有機樹脂粒子の最低成膜温度が 40 度よりも低い場合は通常のインクジェット記録シート製造工程においては熱可塑性有機樹脂粒子が成膜してしまいインクの吸収性が悪化する。さらに熱可塑性有機樹脂粒子が成膜しない温度にてインクジェット記録シートを製造するには乾燥効率の点から困難が伴う。また、熱可塑性有機樹脂粒子の最低成膜温度が 150 度を超える場合には通常の加熱処理により十分な熱量が得られず均一な皮膜が形成され難いため光沢が低下したり、耐水性が低下したりする。さらに、均一な皮膜を得るために温度を最低成膜温度以上に上げれば、防水性支持体が熱によって変形、変質することにより光沢が低下したり平滑性が低下したりすることから好ましくない。さらに、皮膜形成の容易さ、皮膜の均一性、皮膜の強度を最適にするために本発明における熱可塑性有機樹脂粒子の最低成膜温度(MFT)は 60°C から 130°C の範囲にあることがより好ましい。

【0029】本発明において、熱可塑性有機樹脂粒子からなる層中には熱可塑性有機樹脂粒子のほかに熱溶融物質であるカルナバワックス、オーキュリーワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、木ろう、みつろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ベトラタムなどの天然ワックスおよびその誘導体、ソルビタンステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、グリセリンステアレート、ポリオキシエチレンステアレートなどの界面活性剤、ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、

ベヘン酸、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、メチルヒドロキシステアレート、グリセロールモノヒドロキシステアレートなどの高級脂肪酸あるいはその金属塩、アミドエステルなどの誘導体を、熱可塑性有機樹脂粒子を加熱緻密化する際の皮膜性向上、見かけの最低成膜温度低下を目的として適宜加えてもよい。

【0030】本発明において、熱可塑性有機樹脂粒子からなる層には、塗布後の皮膜性を得るために、微量の水溶性バインダーまたはMFTの低い(例えば 30°C 以下)ポリマーラテックスを含有させてもよい。その含有量は、熱可塑性樹脂粒子に対して $1\sim 20$ 重量%程度で、好ましくは $1\sim 10$ 重量%である。バインダーの含有量が多くなると、耐水性が著しく低下するので好ましくない。好ましい水溶性バインダーとしては、ポリビニアルコールが挙げられる。

【0031】印字後これらの樹脂層を $100\sim 140^\circ\text{C}$ 程度に加熱することによって、熱可塑性有機樹脂を加熱緻密化し、透明皮膜を形成させ高光沢で耐水性に優れた画像を形成することができる。ここで、印字に用いるインクの種類は染料インクまたは顔料インクのどちらでも良い。

【0032】本発明において、更に、インク受容層と熱可塑性有機樹脂粒子からなる層には上記の無機顔料、コロイダルシリカ、界面活性剤、硬膜剤の他に着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0033】本発明において、インク受容層と熱可塑性有機樹脂粒子からなる層の割合(重量比)は、インク受容層/熱可塑性有機樹脂粒子からなる層(重量比)を $5/1\sim 1/1$ にするのが好ましい。

【0034】本発明におけるインク受容層塗液の塗布方法としては、通常用いられている塗布方法(例えば、スライドリップ方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等)が用いられるが、インク受容層と熱可塑性有機樹脂粒子からなる層を逐次塗布する場合には、熱可塑性有機樹脂粒子からなる層は、エアナイフ方式での塗布が好ましい。また、インク受容層と熱可塑性有機樹脂粒子からなる層を一度に設けることができる点でスライドリップ方式、カーテン方式が好ましく用いられる。

【0035】本発明において、インク記録シートはインク受容層と熱可塑性有機樹脂粒子からなる層の2層構成であるが、さらに本発明におけるインク受容層をさらに多層構成にしてもかまわない。一般にはインク受容層をインク吸収層、インク定着層、耐水層、インク透過層等

の機能を持たせた層を必要に応じて配置することにより多層化した層構成にする。インク吸収層の多層構成の例としては、特開昭57-89954号、同60-224578号、同61-12388号に記載されたものが挙げられる。

【0036】本発明において用いられる防水性支持体としては、透明な支持体も不透明な支持体も用いることができる。透明な支持体としては、従来公知のものがいずれも使用でき、例えばポリエステル樹脂、シアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のフィルムもしくは板およびガラス板等が挙げられ、これらの中でもポリエチレンテレフタレートからなるフィルムが最も好ましく用いられる。

【0037】このような透明な防水性支持体はその厚さが約10~200 μ m程度のものであることが好ましい。

【0038】不透明な防水性支持体としては、合成紙、樹脂被覆紙、顔料入り不透明フィルム、発泡フィルム等の従来公知のものがいずれも使用できる。光沢、平滑性の点から樹脂被覆紙、各種フィルムがより好ましいが、手触り感、高級感から写真用支持体に類似の樹脂被覆紙と白色度と強度が高い顔料入りのポリエチレンテレフタレートからなるフィルムがさらに好ましく用いられる。

【0039】本発明において好ましく用いられる防水性支持体としての樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するバルブとしては天然バルブ、再生バルブ、合成バルブ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0040】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【0041】また、原紙の厚味に関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30~250 g/m^2 が好ましい。

【0042】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体およびこれらの混合物であり、各種の密度、熔融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0043】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタ

ン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせる加えるのが好ましい。

【0044】本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（表面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。また、被覆樹脂層の厚味としては特に制限はないが、一般に5~50 μ mの厚味に表面または表裏両面にコーティングされる。

【0045】本発明における支持体には帯電防止性、搬送性、カール防止性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

【0046】本発明におけるインクジェット記録用シートを加熱により熱可塑性有機粒子を加熱緻密化処理してインクジェット画像を得るインクジェット画像形成方法としては熱可塑性有機粒子の最低成膜温度以上の温度で行えばよく、その加熱手段としては特に制限はない。具体的には熱風を直接当てる、アイロンを当てる、大判プリンター出力画像の後処理によく使われているラミネーター等の加熱ロールの間を通す、写真の乾燥等に用いられる加熱鏡面ドラムに密着させるフェロタイプ乾燥器を用いる等の方法が挙げられる。これらの方法の中でも均一に大判が加熱処理できることから加圧されたロールの間を通すことにより加熱緻密化することができるラミネーターを用いる方法がより好ましい。

【0047】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。なお、部とあるのは重量部を意味する。

【0048】実施例1

<本発明の記録シート1>下記に示した樹脂被覆紙支持体上に、下記に示すインク受容層塗液を固形分塗布量が18g/m²になるようにバーコーターを用いて塗布し、表面湿球温度が70℃以下になるように乾燥ゾーンの温度をコントロールして乾燥し、本発明のインクジェット

インク受容層の液組成；

| | | | |
|------------|---------------------|------------|-----|
| シリカ | ファインシールX-60 (粒径6μm) | (株)トクヤマ製 | 70部 |
| シリカ | ファインシールX-30 (粒径3μm) | (株)トクヤマ製 | 30部 |
| シラノール変性PVA | R-1130 | (株)クラレ製 | 20部 |
| カチオン定着剤 | スミレズレジン1001 | 住友化学工業(株)製 | 20部 |

【0051】<本発明の記録シート2>インク受容層塗液組成を下記のようにした以外は前記記録シート1と同様※

インク受容層の液組成；

| | | | |
|---------|---------------------|------------|-----|
| シリカ | ミズカシルP-78D (粒径8μm) | 水沢化学(株)製 | 70部 |
| シリカ | ファインシールX-30 (粒径3μm) | (株)トクヤマ製 | 30部 |
| PVA | 235 | (株)クラレ製 | 20部 |
| カチオン定着剤 | スミレズレジン1001 | 住友化学工業(株)製 | 20部 |

【0053】<本発明の記録シート3>インク受容層の塗液組成を下記のようにした以外は前記記録シート1と★

インク受容層の液組成；

| | | | |
|------------|-----------------------|------------|-----|
| シリカ | ミズカシルP-78F (粒径13μm) | 水沢化学(株)製 | 70部 |
| シリカ | ファインシールX-45 (粒径4.5μm) | (株)トクヤマ製 | 30部 |
| シラノール変性PVA | R-1130 | (株)クラレ製 | 20部 |
| カチオン定着剤 | スミレズレジン1001 | 住友化学工業(株)製 | 20部 |

【0055】<本発明の記録シート4>インク受容層の塗液組成を下記のようにした以外は前記記録シート1と☆30

インク受容層の液組成；

| | | | |
|------------|---------------------|------------|-----|
| シリカ | ファインシールX-60 (粒径6μm) | (株)トクヤマ製 | 30部 |
| シリカ | ファインシールX-30 (粒径3μm) | (株)トクヤマ製 | 70部 |
| シラノール変性PVA | R-1130 | (株)クラレ製 | 20部 |
| カチオン定着剤 | スミレズレジン1001 | 住友化学工業(株)製 | 20部 |

【0057】<本発明の記録シート5>支持体として白色ポリエチレンテレフタレートフィルム(ICIメリネックス社製97μm)を用いた以外は前記記録シート1と同様にして記録シートを作製した。

インク受容層の液組成；

| | | | |
|------------|---------------------|------------|------|
| シリカ | ファインシールX-60 (粒径6μm) | (株)トクヤマ製 | 100部 |
| シラノール変性PVA | R-1130 | (株)クラレ製 | 20部 |
| カチオン定着剤 | スミレズレジン1001 | 住友化学工業(株)製 | 20部 |

【0060】<比較例2>インク受容層の塗液組成を下記のようにした以外は前記記録シート1と同様にして記*

インク受容層の液組成；

| | | | |
|------------|---------------------|------------|------|
| シリカ | ファインシールX-30 (粒径3μm) | (株)トクヤマ製 | 100部 |
| シラノール変性PVA | R-1130 | (株)クラレ製 | 20部 |
| カチオン定着剤 | スミレズレジン1001 | 住友化学工業(株)製 | 20部 |

【0062】<比較例3>インク受容層の塗液組成を下記

※ト記録シートを作製した。

【0049】樹脂被覆紙；LBKP(50部)とLBSP(50部)のバルブ配合からなる120g/m²の基紙の表面に低密度ポリエチレン(70部)と高密度ポリエチレン(20部)と酸化チタン(10部)からなる樹脂組成物を25g/m²塗布し、裏面に高密度ポリエチレン(50部)と低密度ポリエチレン(50部)からなる樹脂組成物を25g/m²塗布してなる樹脂被覆紙。

【0050】

※様にして記録シートを作製した。

【0052】

★同様にして記録シートを作製した。

【0054】

☆同様にして記録シートを作製した。

【0056】

◆【0058】<比較例1>インク受容層の塗液組成を下記のようにした以外は前記記録シート1と同様にして記録シートを作製した。

【0059】

※録シートを作製した。

【0061】

50 記のようにした以外は前記記録シート1と同様にして記

録シートを作製した。

* * 【0063】

インク受容層の液組成；

シリカ ファインシールX-60 (粒径6 μ m) (株)トクヤマ製 70部

シリカ Cataloid S-30L (粒径0.01~0.02 μ m)

触媒化成社製 30部

シラノール変性PVA R-1130

(株)クラレ製 20部

カチオン定着剤 スミレズレジン1001 住友化学工業(株)製 20部

【0064】＜比較例4＞インク受容層塗液を固形分塗布量が25g/m²になるように塗液量を調整して塗布した以外は比較例1と同様にして記録シートを作製した。

【0065】上記の如くして得られた各シートについて、Novajet PRO (ENCAD社製)インクジェット大判プリンターに顔料インク(GOインク)を用いて評価画像を印字した。

【0066】発色性：Y、M、C、R、G、B、K各色を濃度100%の設定で3cm×5cmの大きさに出力し画像部を目視で観察し、印字部の各色の鮮やかさを判定した。画像の鮮明性を示す指標の一つである。評価基準は以下の通りである。

【0067】

◎：非常に鮮やかな発色である。

○：鮮やかな発色である。

△：やや色がくすんでいるが使用が可能である。

×：色がくすんでおり、使用不可である。

【0068】にじみ：単色もしくは重色を連続で記録し、隣接する印字部が相互もしくは片方に流れ出しが生※

※じていないかを目視判定した。画像の鮮明性、解像性を示す指標の一つである。評価基準は以下の通りである。

【0069】

◎：問題点がなく非常に優れている。

○：優れている。

△：使用が可能である。

×：劣る。

【0070】皮膜強度：インクジェット記録シートにテープを接着させ、剥いだ後の皮膜のとれ方の程度を目視判定した。評価基準は以下の通りである。

【0071】

◎：表面が全く変化しない。

20 ○：一部表面が剥がれるが、実用上全く問題なし。

△：表面が剥がれるが、実用上使用可のレベルである。

×：全面剥がれ、画像が崩れ実用上使用不可のレベルである。

【0072】

【表1】

| 試料 | 発色性 | にじみ | 皮膜強度 |
|------------|-----|-----|------|
| 本発明の記録シート1 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 本発明の記録シート2 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 本発明の記録シート3 | ○ | ○ | ○ |
| 本発明の記録シート4 | ○ | ○ | ○ |
| 本発明の記録シート5 | ◎ | ◎ | ○ |
| 比較例1 | △ | △ | △ |
| 比較例2 | △ | △ | △ |
| 比較例3 | △ | × | △ |
| 比較例4 | × | × | × |

【0073】上記結果から明らかなように、本発明のインクジェット記録用シートはいずれの評価項目においても良好な結果が得られた。

【0074】実施例2

＜本発明の記録シート6＞実施例1に示した樹脂被覆紙支持体上に、下記に示すインク受容層塗液と熱可塑性有機樹脂粒子からなる層を逐次塗布した。インク受容層の固形分塗布量が18g/m²になるようにバーコーターを★

★用いて塗布し、表面湿球温度が70℃以下になるように乾燥ゾーンの温湿度をコントロールして乾燥した。その上層に熱可塑性有機樹脂粒子からなる層の固形分塗布量が10g/m²になるようにエアナイフ方式で塗布後、表面湿球温度が60℃以下になるように乾燥ゾーンの温湿度をコントロールして、本発明のインクジェット記録シートを作製した。

【0075】

インク受容層の液組成；

シリカ ファインシールX-60 (粒径6 μ m) (株)トクヤマ製 70部

シリカ ファインシールX-30 (粒径3 μ m) (株)トクヤマ製 30部

シラノール変性PVA R-1130 (株)クラレ製 20部

カチオン定着剤 スミレズレジン1001 住友化学工業(株)製 20部

【0076】

熱可塑性有機樹脂粒子からなる層の液組成；

ポリエチレンエマルジョン(10%水分散液) 100部

ケミパールM-200、粒径6 μ m、三井化学(株)製

PVA117(10%水溶液) (株)クラレ製

コロイダルシリカ スノーテックスXL、日産化学製

8部

8部

【0077】<本発明の記録シート7>熱可塑性樹脂からなる層の熱可塑性樹脂粒子をエチレン-酢酸ビニル共重合体(ケミパールV-200、粒径7 μ m、三井化学(株)製)とした以外は前記記録シート6と同様にして前記記録シート7を作製した。

*

インク受容層の液組成:

シリカ ファインシールX-60(粒径6 μ m) (株)トクヤマ製 100部

シラノール変性PVA R-1130 (株)クラレ製 20部

カチオン定着剤 スミレズレジン1001 住友化学工業(株)製 20部

【0080】<比較例6>インク受容層の塗液組成を下 ※録シートを作製した。

記のようにした以外は前記記録シート6と同様にして記※ 【0081】

インク受容層の液組成:

シリカ ファインシールX-30(粒径3 μ m) (株)トクヤマ製 100部

シラノール変性PVA R-1130 (株)クラレ製 20部

カチオン定着剤 スミレズレジン1001 住友化学工業(株)製 20部

【0082】<比較例7>比較例5のインク受容層の固形分塗布量を28g/㎡にした以外は比較例5と同様にして記録シートを作製した。

【0083】実施例2のインクジェットシートに関しては、実施例1と同様に印字物を作製し、十分乾燥させた後、大型ラミネータ(富士フィルム社製M-36)を用い、印字物をポリエステルフィルムで挟みながら2本の加熱ローラ(温度120℃)を通すことによって加熱緻密化処理を施した。この加熱緻密化処理を施した試料について実施例1の評価項目に加え、下記のように光沢、耐水性の品質試験を行い、表2に示す結果を得た。

【0084】光沢:加熱緻密化処理を施したインクジェット記録紙シートの表面の60度光沢を測定し平均値を★

【0078】<比較例5>インク受容層の塗液組成を下記のようにした以外は前記記録シート6と同様にして記録シートを作製した。

【0079】

★算出した。数値が高いほど光沢が高く好ましい。

【0085】耐水性:評価画像の印字と加熱緻密化処理を施したインクジェット記録紙シートを室温で水に24時間浸析させ画像のニジミ、水への溶け出しによる濃度低下を目視判定した。評価基準は以下の通りである。

【0086】

○:ニジミ、濃度低下は全く無く画像の変化は認められない。

△:わずかに濃度が低下したが画像は保たれている。

×:インクが溶け出し画像が崩れた。

【0087】

【表2】

| 試料 | 発色性 | にじみ | 光沢 | 耐水性 | 皮膜強度 |
|------------|-----|-----|----|-----|------|
| 本発明の記録シート6 | ◎ | ◎ | 80 | ○ | ◎ |
| 本発明の記録シート7 | ◎ | ◎ | 82 | ○ | ◎ |
| 比較例5 | ○ | ○ | 80 | ○ | △ |
| 比較例6 | △ | △ | 80 | △ | △ |
| 比較例7 | × | × | 75 | △ | × |

【0088】表2の結果からも明らかなように、本発明

は高光沢で耐水性及び皮膜強度に優れている。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC06 HA46
2H086 BA05 BA15 BA31 BA33 BA45
4F100 AA20B AA21 AJ04 AK01C
AK04 AK05 AK06 AR00A
AR00B BA02 BA03 BA07
BA10A BA10C CA13B DE01B
DE01C DG10 EH462 EJ423
EJ862 GB90 JB07 JB16C
JD05A JD14B JK01 JN21
YY00B